

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269436

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

(21)Application number : 10-092806

(71)Applicant : LINTEC CORP

(22)Date of filing : 20.03.1998

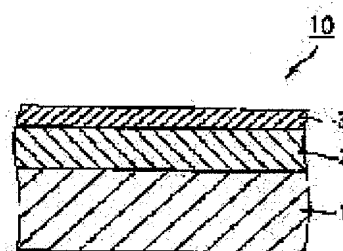
(72)Inventor : KOIKE HIROSHI
NOGUCHI ISATO
EBE KAZUYOSHI

(54) ANTISTATIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antistatic pressure-sensitive adhesive sheet which does not lose its antistatic effect even after irradiation without substantially any loss of the pressure-sensitive adhesive performances of the pressure-sensitive adhesive layer and does not suffer from adhesion of microparticles or elution of contaminant ions.

SOLUTION: An antistatic pressure-sensitive adhesive sheet 10 consists of a substrate 1, a pressure-sensitive adhesive layer 2 carried on the main surface of the substrate, a conductive layer 3 carried on the pressure-sensitive adhesive layer and having a thickness in which the pressure-sensitive adhesive performances of the pressure-sensitive adhesive of the pressure-sensitive adhesive layer can be substantially maintained. It is desirable that the conductive layer has an adhesive strength of 5 g/25 mm or above to an adherend when measured according to JIS Z 0237.



CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An anti-static adhesive sheet comprising:

(1) A substrate.

(2) An adhesive layer supported on one principal surface of the substrate.

(3) A conductive layer which is supported on the adhesive layer, has the thickness which maintains adhesion performance of a binder of said adhesive layer substantially, and consists of pi electron conjugated system polymer.

[Claim 2]The anti-static adhesive sheet according to claim 1 which adhesive power in JISZ0237 to adherend of the aforementioned conductive layer shows a value of not less than 5g/25 mm.

[Claim 3]The anti-static adhesive sheet according to claim 1 or 2 whose thickness of said conductive layer is 1 micrometer or less.

[Claim 4]The anti-static adhesive sheet according to any one of claims 1 to 3 with which said adhesive layer consists of a radiation-curing type binder.

[Claim 5]The anti-static adhesive sheet according to any one of claims 1 to 4 which is an object for semiconductor manufacturing processes.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an anti-static adhesive sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] When conveying electronic equipment and an electronic equipment part article or keeping it, sticking a protective film on the surface of those products, and preventing a surface damage and foreign matter adhesion is performed widely. Generally as those protective films, the pressure sensitive adhesive sheet which can exfoliate is used. However, in order to stick a pressure sensitive adhesive sheet on the aforementioned electronic equipment or the surface of an electronic equipment part article, When supplying a pressure sensitive adhesive sheet from a supply roll and static electricity occurs, electronic equipment and an electronic equipment part article may be damaged by the static electricity itself, or a foreign matter enters easily between a product and a pressure sensitive adhesive sheet, and electronic equipment and an electronic equipment part article may be damaged with the foreign matter. When exfoliating from a product surface and static electricity generates a pressure sensitive adhesive sheet, electronic equipment and an electronic equipment part article may be damaged. Therefore, the pressure sensitive adhesive sheet used as a protective film of electronic equipment or an electronic equipment part article was expected to give high antistatic property.

[0003] On the other hand, as for the manufacturing process of a semiconductor wafer or a semiconductor chip, for example, rear-face polish (back grinding) and dicing of a wafer, generally, the pressure sensitive adhesive sheet of removability is used. In recent years, since densification of the circuit of a semiconductor was carried out and it was easy to be influenced by static electricity, the removability pressure sensitive adhesive sheet was expected the high antistatic property which static electricity does not generate at the time of exfoliation. Namely, since a semiconductor wafer is manufactured by forming a circuit pattern with an etching method etc. on the surfaces, such as a silicon substrate and a gallium arsenide substrate, an oxide layer is formed in the rear face of a semiconductor wafer in the case of etching. In order to remove such an oxide layer, or in order to make wafer thickness thin uniformly, polish (back grinding) of a wafer back face is performed. This rear-face polish is performed, after sticking a wafer on a pressure sensitive adhesive sheet and fixing temporarily generally, and it exfoliates a wafer from a pressure sensitive adhesive sheet after the end of grinding treatment. Since an electrostatic discharge damage may occur in a wafer circuit face when peel charge breaks out in the case of this peeling operation, it is necessary to use an anti-static adhesive sheet as the aforementioned pressure sensitive adhesive sheet.

[0004] After performing the aforementioned rear-face grinding treatment, it is necessary to use an anti-static adhesive sheet also in dicing which starts each chip from a wafer. That is, after dicing also fixes a wafer to a pressure sensitive adhesive sheet (dicing sheet) temporarily, it cuts a wafer (and some dicing sheets) along with the scribe line of a wafer, and starts a chip. Then, since an electrostatic discharge damage may occur for a chip when taking up the chip from a dicing sheet and peel charge breaks out, it is necessary to use an anti-static adhesive sheet also as the aforementioned dicing sheet.

[0005] As an anti-static adhesive sheet used for various kinds of aforementioned purposes, The pressure sensitive adhesive sheet which provided the conductive polymer layer in the rear-face side (an adhesive layer is an opposite hand) of a substrate from the former, The pressure sensitive adhesive sheet which provided the conductive polymer layer between the substrate and the adhesive layer, the pressure sensitive adhesive sheet using the substrate which blended the spray for preventing static electricity and gave antistatic property, or the pressure sensitive adhesive sheet using the adhesive layer which blended the spray for preventing static electricity and gave antistatic property is known. However, in the pressure sensitive adhesive sheet which provided the conductive polymer layer among the anti-static adhesive sheets of these former, and the pressure sensitive adhesive sheet which has a conductive base material. Since a

conductive polymer layer, a conductive base material, and the electronic equipment surface or a wafer do not necessarily contact directly and an adhesive layer, and the electronic equipment surface and a wafer contact directly, the depressor effect of peel charge is necessarily unsatisfying. In the pressure sensitive adhesive sheet which has the anti-static adhesive agent layer which blended the spray for preventing static electricity. There was a fault of adhering on the electronic equipment surface after the particles (residual particles) generated by the bleed out of a spray for preventing static electricity and operation of a spray for preventing static electricity exfoliating, a wafer surface, and a chip surface, remaining, or impurity ion having been eluted and damaging electronic equipment, a wafer, or a chip.

[0006]By rear-face polish and dicing of the aforementioned wafer, the removability pressure sensitive adhesive sheet which contains a radiation-initiated-polymerization nature compound in an adhesive layer is suitably used from the former. In this removability pressure sensitive adhesive sheet, since the compound (radiation-initiated-polymerization nature compound) which polymerizes by irradiating with radiation, such as ultraviolet rays, is contained in the adhesive layer, before radiation irradiation, it has strong adhesive power, but if it irradiates with radiation, said compound will polymerize, a binder will construct a bridge and adhesive power will decline. Therefore, peeling operation can be made easy, after using strong adhesive power, irradiating with radiation and weakening adhesive power, before exfoliating when a wafer is temporarily fixed to a pressure sensitive adhesive sheet. However, in such a removability pressure sensitive adhesive sheet, if the spray for preventing static electricity is blended in the adhesive layer, Since the crosslinking density of the binder increased by radiation irradiation, insulation became high, the effect of spray-for-preventing-static-electricity combination was spoiled, and there was a fault to which the antistatic effect after radiation irradiation falls remarkably and to say. Therefore, also in the removability pressure sensitive adhesive sheet, improvement from a viewpoint of the prevention from electrification was desired.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]If this invention person provides a filmy conductive layer on the surface of an adhesive layer as a result of repeating examination wholeheartedly about the antistatic property of a pressure sensitive adhesive sheet for the purpose of canceling said fault of conventional technology, It found out that could maintain the antistatic effect and neither adhesion of particles nor elution of impurity ion moreover also occurred also after radiation irradiation, maintaining the adhesion performance of an adhesive layer substantially. This invention is based on such knowledge.

[0008]

[Means for Solving the Problem]therefore, this invention -- (1) substrate and (2) -- with an adhesive layer supported on one principal surface of the substrate. (3) It is related with an anti-static adhesive sheet which is supported on the adhesive layer, has the thickness which maintains adhesion performance of a binder of said adhesive layer substantially, and is characterized by including a conductive layer which consists of pi electron conjugated system polymer.

[0009]

[Embodiment of the Invention]In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the arbitrary insulating or conductive sheets or films which are used for the conventional pressure sensitive adhesive sheet can be used as they are as a substrate. Therefore, as a substrate, the sheet, the foil, or the film which consists of a plastic (composition, a semisynthesis, or natural resin), rubber (crude rubber or synthetic rubber), paper, metal, or textile materials can be used, for example. As an example of a plastic sheet or a film, Polyolefine, for example, polyethylene, polypropylene, or polybutene, An ethylene copolymer, for example, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic acid copolymer, and an ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, The single layer sheet, the films, these double layer sheets, or film of soft polyvinyl chloride, half-rigid polyvinyl chloride, polyester, polyurethane, polyamide, or polyimide can be mentioned. When using the pressure sensitive adhesive sheet of this invention as a radiation-curing type pressure sensitive adhesive sheet, it is preferred that a substrate is the radiolucency and it is preferred that it is especially diactinism. Although the thickness in particular of a

substrate is not limited but can be suitably chosen according to the use of a pressure sensitive adhesive sheet, it is generally 10-300 micrometers. For example, when using the pressure sensitive adhesive sheet of this invention as a dicing sheet, 50-200 micrometers is preferred, and when using as a sheet for rear-face polish of a wafer, 50-200 micrometers is preferred. When using as a protective sheet at the time of electronic equipment transportation for example, 10-300 micrometers is preferred.

[0010]In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the arbitrary binders currently used for the conventional pressure sensitive adhesive sheet, for example, acrylic pressure sensitive adhesive, rubber pressure sensitive adhesive, silicone pressure sensitive adhesive, or a polyether system binder can be used as it is as a binder which constitutes an adhesive layer. As acrylic pressure sensitive adhesive, for example Acrylic ester, methacrylic acid ester, Acrylonitrile or the homopolymer which consists of vinyl acetate, the copolymer which consists of two or more sorts of those monomers, the copolymers which consist of one or more sorts of those monomers and other monomers, or those mixtures can be mentioned. As acrylic ester or methacrylic acid ester, ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), metaglycidyl acrylate (meta), or (meta) acrylic acid 2-hydroxyethyl can be mentioned. Although the molecular weight in particular of the aforementioned acrylic polymer is not limited, it is generally about 50,000 to about 2 million.

[0011]As rubber pressure sensitive adhesive, the binder of a crude rubber system or a synthetic rubber system can be used, for example. As silicone pressure sensitive adhesive, the binder of a poly dimethylsiloxane system or a polydiphenyl siloxane system can be used, for example. As a polyether system binder, polymer of vinyl isobutyl ether, vinylethyl ether, or vinylbutyl ether or a copolymer can be used, for example.

[0012]Also in the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, according to the use, a publicly known cross linking agent can be blended with the aforementioned binder, and the adhesive power of a binder can be adjusted suitably. As such a cross linking agent, a publicly known cross linking agent, for example, a multivalent isocyanate compound, a polyvalent epoxy compound, a multivalent aziridine compound, or chelate compound can be mentioned.

[0013]Also in the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, by using the aforementioned binder as a polymer component and blending a publicly known radiation-initiated-polymerization nature compound with this conventionally according to the use, the aforementioned adhesive layer can be made into a radiation-curing type adhesive layer, and a pressure sensitive adhesive sheet can be used as a removability pressure sensitive adhesive sheet. As a radiation-initiated-polymerization nature compound, an ultraviolet-rays polymerization nature compound is preferred. As such a radiation-initiated-polymerization nature compound, for example as indicated to JP,60-196956,A and JP,60-223139,A, By radiation irradiation, they are widely used by the low molecular weight compound and oligomer which have a radiation-initiated-polymerization nature carbon-carbon double bond which can be made three-dimensional reticulated, and as a low molecular weight compound, concrete -- trimethylolpropane triacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, 1,4-butylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, or polyethylene-glycol diacrylate can be used.

[0014]As a radiation-initiated-polymerization nature compound of oligomer, urethane acrylate system oligomer, Polyester-acrylates system oligomer, polyether acrylate system oligomer, epoxy acrylate system oligomer, etc. can also be used, and urethane acrylate system oligomer is preferred especially. Urethane acrylate system oligomer Polyol compounds, such as a polyester type or a polyether type, a multivalent isocyanate compound (for example, 2 and 4-tolylene diisocyanate.) 2, 6-tolylene diisocyanate, 1, 3-xylylene diisocyanate, To the end isocyanate urethane prepolymer produced by making 1,4-xylylene diisocyanate, diphenylmethane 4,4-diisocyanate, etc. react. Acrylate or methacrylate which has hydroxyl. for example, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate. It can obtain by the ability to make 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, polyethylene-glycol acrylate, or polyethylene-glycol methacrylate able to react.

[0015]The compound which has a functional group of radiation-initiated-polymerization nature

can be used for the adhesive side chain and/or main chain of polymer as other examples of a radiation-curing type binder. The example of such a binder is indicated to JP,5-32946,A or JP,8-27239,A, for example. In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the thickness in particular of an adhesive layer is not limited, but is generally 5-50 micrometers preferably 1-100 micrometers.

[0016]In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the surface of the aforementioned adhesive layer is contacted to the adhesive layer, and a conductive layer is provided in it. The conductive layer used in the pressure sensitive adhesive sheet of this invention consists of pi electron conjugated system polymer. Although used also in the conventional pressure sensitive adhesive sheet in itself [conductive layer] which consists of pi electron conjugated system polymer, the pressure sensitive adhesive sheet which provided the pi electron conjugated system polymer layer on the adhesive layer was not known conventionally. In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the monomer which has a conjugate double bond is polymerized by a publicly known method, and the pi electron conjugated system polymer which constitutes a conductive layer can form it. As a monomer which can form pi electron conjugated system polymer, i.e., a conductive polymer, pyrrole, aniline, thiophenes, or these derivatives can be mentioned, for example. As an example of these monomers, for example Aniline or an aniline derivative, For example, o-KURORU aniline, m-KURORU aniline, p-KURORU aniline, o-methoxyaniline, m-methoxyaniline, p-methoxyaniline, o-ethoxyaniline, m-ethoxyaniline, p-ethoxyaniline, o-methylaniline, m-methylaniline, or p-methylaniline; A thiophene, Or thiophene derivative, for example, 3-methylthiophene, 3-methoxy thiophene, or thiophene 3-sulfonic acid; Or pyrrole or substitution pyrrole, for example, 3,5-substitution pyrrole. (3,5-dimethylpyrrole [for example,]) 3,4-substitution pyrrole. (4-methylpyrrole- 3-methyl-carboxylic-acid [for example,]) N-substitution pyrrole (for example, N-methylpyrrole) or 3-substitution pyrrole (for example, 3-methylpyrrole or 3-octylpyrrole) can be mentioned.

[0017]A desirable conductive polymer Pyrrole, N-methylpyrrole, aniline, Are thiophene or thiophene 3-sulfonic acid polymer or the copolymer formed by polymerizing as a monomer, and the most desirable conductive polymer, It is the homopolymer produced from adhesive strength with a binder, the point that conductivity is high, or the point that processability is excellent, by polymerizing as a monomer in pyrrole, i.e., polypyrrole. Although the molecular weight in particular of the aforementioned conductive polymer is not limited, its pi electron conjugated system polymer by which a repeating unit is presumed to be 20 to about 200 is preferred.

[0018]In the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, the thickness of the aforementioned conductive layer is thickness which maintains substantially the adhesion performance of the binder of said adhesive layer provided in the bottom of it. That is, when an adhesive layer and the body to be stuck are made to stick via the conductive layer, a conductive layer is the thickness which does not control the adhesion performance of a binder substantially. When the adhesive power measurement test by JISZ0237 is carried ["maintains adhesion performance substantially" here] out, it says that the conductive layer on an adhesive layer shows the adhesive power of not less than 5g/25 mm to adherend. [it] That is, if the adhesive power which the conductive layer in contact with adherend shows regardless of the adhesive power of adhesive layer itself is not less than 5g/25 mm, suppose that adhesion performance is maintained substantially. When according to the place which this invention person found out a conductive layer is a polypyrrole layer and a binder is acrylic pressure sensitive adhesive, in order to maintain the adhesion performance of the binder of an adhesive layer substantially, 1 micrometer or less of thickness is 0.5 micrometer or less more preferably. Although the minimum in particular of thickness is not limited, when a conductive layer is a polypyrrole layer and a binder is acrylic pressure sensitive adhesive, thickness is 0.01 micrometers or more preferably. When thickness exceeds 1 micrometer, required adhesion performance may not no longer be obtained, when thickness is less than 0.01 micrometer, a conductive layer becomes discontinuous easily, and it becomes difficult to acquire antistatic property.

[0019]as long as the pressure sensitive adhesive sheet of this invention is the structure of making an adhesive layer contacting via a conductive layer to the object (for example, semiconductor wafer) on which the pressure sensitive adhesive sheet should be stuck -- the

aforementioned substrate, an adhesive layer, and a conductive layer -- in addition -- arbitrary layers can be included. For example, the exfoliation sheet for protection can be provided on a conductive layer. The primer layer which raises those adhesive properties can also be provided between a substrate and an adhesive layer as occasion demands. An antistatic layer or stratum disjunctum, a printing print layer, an antifouling property layer, and a hard court layer can also be provided in the rear face (the field which supports an adhesive layer and a conductive layer is a field of an opposite hand) of a substrate.

[0020] Manufacture of the pressure sensitive adhesive sheet by this invention can be carried out by forming an adhesive layer by a publicly known method in itself on one principal surface of a sheet shaped based material, and forming a conductive layer by predetermined wall thickness by a publicly known method in itself on the adhesive layer further. For example, when using as a substrate the material (for example, polyester resin) which has heat resistance and solvent resistance, on one principal surface of a sheet shaped based material, a binder solution is applied, it can be made to be able to dry and an adhesive layer can be formed. In using as a substrate the material (for example, polyolefin resin) in which heat resistance and solvent resistance are inferior, On the exfoliation sheet which consists of polyester resin etc., a binder solution can be applied, an adhesive layer can be formed, and an adhesive layer can be formed by sticking the adhesive layer by pressure on one principal surface of a sheet shaped based material, and transferring it. In this way, an exfoliation sheet can be laminated on the obtained adhesive layer support sheet as occasion demands, and it can also save on it.

[0021] Next, a conductive layer is formed by a publicly known method in itself on the aforementioned adhesive layer. For example, there is a method of carrying out coating of the solution of a conductive polymer on an adhesive layer or the method of contacting a monomer on the adhesive layer surface and polymerizing under existence of an oxidizer. For example, an adhesive layer support substrate is immersed into the solution which added an aforementioned monomer, dopant, and oxidizer, The (immersion polymerizing method) and a means to deposit a conductive polymer on the adhesive layer surface directly, and to form a conductive polymer layer in it can be used by polymerizing a monomer on the adhesive layer surface (refer to JP,62-275137,A). Since monomer concentration is arbitrarily changeable according to this method, the thickness of a conductive polymer layer and conductivity are easily controllable.

[0022] The proton acid of the inorganic matter as the aforementioned dopant for example, or organicity. (For example, sulfuric acid, acetic acid or sulfonic acid), a perchloric acid univalent metal salt. (For example, sodium perchlorate); a p-toluenesulfonic-acid salt (for example, p-toluenesulfonic-acid sodium, p-toluenesulfonic-acid ammonium, or p-toluenesulfonic-acid tetraethylammonium) etc. can be used. As the aforementioned oxidizer, pel OKUSO disulfate (for example, pel OKUSO disulfuric acid ammonium or pel OKUSO potassium disulfate), Ferric salt (for example, ferric chloride, ferric sulfate, or the second iron of nitric acid), a permanganate (for example, potassium permanganate or sodium permanganate), or dichromate (for example, potassium sodium or potassium dichromate) can be used.

[0023] Although the pressure sensitive adhesive sheet by this invention can be used as a usual pressure sensitive adhesive sheet, it is preferred to use for the use which can use the outstanding antistatic property. For example, if the pressure sensitive adhesive sheet by this invention is used as a protective film stuck on the surface of those products in order to prevent a surface damage at the time of electronic equipment, conveyance of an electronic equipment part article, or storage, Since static electricity does not occur also when sticking a product surface with a protective film and supplying a pressure sensitive adhesive sheet from a supply roll, a foreign matter becomes difficult to enter between a product and a pressure sensitive adhesive sheet. Since static electricity does not generate a pressure sensitive adhesive sheet also when exfoliating from a product surface, a product is not damaged. The pressure sensitive adhesive sheet of this invention can be used as the pressure sensitive adhesive sheet for a semiconductor manufacturing process, especially for wafer attachment processing, for example, the pressure sensitive adhesive sheet for rear-face polish and the pressure sensitive adhesive sheet for dicing, there is no peel charge in the case of peeling operation, and electrostatic discharge damages, such as a circuit, do not happen. As for the removability pressure sensitive

adhesive sheet of this invention containing the radiation-curing type adhesive layer to which adhesive power can be reduced by radiation irradiation, it is preferred for the antistatic effect to be maintained even after an adhesive layer hardens, and to use as the pressure sensitive adhesive sheet for polish or a pressure sensitive adhesive sheet for dicing.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention.

[Work example 1] The pressure sensitive adhesive sheet 10 by this invention which has the structure shown in drawing 1 was manufactured (in addition, drawing 1 shows a laminated structure typically and does not show the relative ratio of thickness correctly). Namely, the adhesive layer supported on the exfoliation sheet (not shown) is transferred on the polyethylene (PE) base film 1 (thickness = 80 micrometers). Then, the polypyrrole conductive layer 3 (thickness = 0.2 micrometer) was formed on the surface of the transferred adhesive layer 2 (thickness = 10 micrometers), and the anti-static adhesive sheet 10 which has the polypyrrole conductive layer 3 on the surface was obtained. The aforementioned adhesive layer, Temporary coating of the binder solution containing butyl acrylate copolymer (polymer component) 100 weight section, urethane acrylate system oligomer (UV resin) 70 weight section, and cross linking agent (resultant of toluylene di-isocyanate and trimethylolpropane) 10 weight section is carried out on an exfoliation sheet, It was made to dry and formed.

[0025]

[Work example 2] A polyethylene terephthalate (PET) film (thickness = 50 micrometers) is used as a base film, And except carrying out coating of the adhesive layer (thickness = 10 micrometers) to a PET base film directly, making it dry and making it form, it is the same material as Example 1, and the same method, and the anti-static adhesive sheet which has a polypyrrole conductive layer (thickness = 0.2 micrometer) on the surface was obtained.

[0026]

[Comparative example 1] The pressure sensitive adhesive sheet 10 for comparison which has the structure shown in drawing 2 was manufactured (in addition, drawing 2 also shows a laminated structure typically and does not show the relative ratio of thickness correctly). [as well as drawing 1] Namely, the polypyrrole conductive layer 3 (thickness = 0.2 micrometer) is formed on the base film polyethylene (PE) base film 1 (thickness = 80 micrometers). Then, the adhesive layer 2 (thickness = 10 micrometers) was transferred from the exfoliation sheet (not shown) on the polypyrrole conductive layer 3, and the anti-static adhesive sheet 10 which has the adhesive layer 2 on the polypyrrole conductive layer 3 was obtained. The binder solution of the same presentation as the binder solution used in Example 1 was used for the aforementioned adhesive layer.

[0027]

[Comparative example 2] Except using the following adhesive layer as an adhesive layer, the same operation as said comparative example 1 was repeated, and the pressure sensitive adhesive sheet for comparison which has the structure shown in drawing 2 was manufactured. The binder 100 weight section as the acrylate polymer system binder used in Example 1 with the same aforementioned adhesive layer used by this comparative example 2, The oligomer 70 same weight section as the urethane acrylate system oligomer used in Example 1, Temporary coating of the binder solution which contains the 4th class of organicity ammonium system spray-for-preventing-static-electricity 10 weight section further was carried out to the cross linking agent 10 same weight section as the cross linking agent used in Example 1 on the exfoliation sheet, and it transferred and formed, after making it dry.

[0028]

[Physical-properties evaluation] Adhesive power, electrostatic property, surface resistivity, the number of residual particles, and the chloride-ion elution volume were evaluated about the anti-static adhesive sheet manufactured by the aforementioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1 and 2. Those evaluations were performed with the following test methods.

[0029]

[Adhesive power examination] Adhesive power (180-degree exfoliation) was measured according to JISZ0237. That is, the anti-static adhesive sheet was stuck on the stainless-steel (SUS) board, 180 degrees exfoliated in 300 mm/min, and the adhesive power before UV irradiation was measured. After sticking on a stainless-steel (SUS) board, it irradiated with ultraviolet rays and the adhesive power after UV irradiation was measured.

[0030]

[Electrification pressure examination] The sample for measurement (5 cm x 5 cm) is started from an anti-static adhesive sheet, Equip in an electrification pressure measuring machine (static honest meter), and the surface (the conductive polymer surface of the pressure sensitive adhesive sheet of Examples 1 and 2; adhesive layer surface of the pressure sensitive adhesive sheet of the comparative examples 1 and 2) is electrified by corona discharge (voltage = 10 kV), After suspending voltage impressing, the surface voltage (unit =V) after progress was measured for 1 minute. This surface voltage was also measured a UV irradiation front and after UV irradiation, respectively.

[0031]

[Surface resistivity measurement test] Surface resistivity was measured with the surface resistivity measuring instrument R1270 (made by ADVANTEST CORP.). This surface resistivity was also measured a UV irradiation front and after UV irradiation, respectively. The surface resistivity it is supposed that there is the antistatic effect is below 10^{11} ohm/**.

[0032]

[Residual-particles examination] After sticking the pressure sensitive adhesive sheet obtained in the example or the comparative example by making a 4-inch silicon wafer mirror plane go and come back to a 5-kg platen one time and neglecting it for 60 minutes under a room temperature in a clean room, it exfoliated by carrying out UV irradiation on the same conditions as adhesive power (180-degree exfoliation) measurement. At this time, the number of foreign substance remainings with a particle diameter [on a wafer] of 0.27 micrometers or more was measured with the laser surface inspection apparatus (made by Hitachi Electronics Engineering).

[0033]

[Chloride-ion detection examination] The sample for measurement (10 cm x 10 cm) was started from the anti-static adhesive sheet, it was immersed in deionized water in a container, the container was sealed, and it boiled at 121 ** under application of pressure for 24 hours. It is ion chromatography about the chloride-ion concentration contained in the obtained extracted water. It measured with [highly efficient ion chromatography analyzer IC500P:YOKOGAWA Electrical and electric equipment]. The detection limit of the used device was 0.01 ppm.

[0034] The result obtained by these physical-properties evaluation tests is shown in Table 1.

[Table 1]

	粘着力 (g/25mm)		帯電圧 (V)		表面抵抗率 (Ω/\square)		パーティクル (個/4インチ径)	塩素イオン (ppm)	判定
	UV照射前	UV照射後	UV照射前	UV照射後	UV照射前	UV照射後			
実施例 1	2100	20	0	0	5×10^5	6×10^5	0	0.01以下	○
実施例 2	1900	20	0	0	2×10^6	4×10^6	5	0.01以下	○
比較例 1	2100	25	50	2500	3×10^9	5×10^{14}	10	0.01以下	×
比較例 2	2020	15	0	2500	1×10^8	4×10^{13}	3550	1.2	×

[0035]

[Effect of the Invention] Since the anti-static adhesive sheet by this invention has a filmy conductive layer on the adhesive layer, Not making a spray for preventing static electricity contain in an adhesive layer, therefore maintaining the adhesion performance of an adhesive layer substantially also after radiation irradiation, the antistatic effect can be maintained and neither adhesion of particles nor elution of impurity ion also occurs.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing typically the structure of the anti-static adhesive sheet by this invention manufactured in Examples 1 and 2.

[Drawing 2] It is a sectional view showing typically the structure of the conventional anti-static adhesive sheet manufactured by the comparative examples 1 and 2.

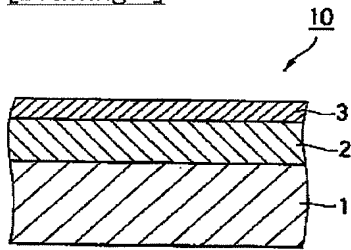
[Description of Notations]

1 [... Anti-static adhesive sheet] ... Substrate; 2 ... Adhesive layer; 3 ... Conductive layer; 10

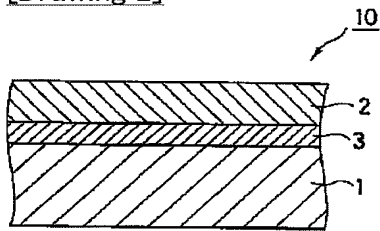
[Translation done.]

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification] The 3rd classification of the part III gate

[Publication date]July 21 (2005.7.21), Heisei 17

[Publication No.]JP,11-269436,A

[Date of Publication]October 5 (1999.10.5), Heisei 11

[Application number]Japanese Patent Application No. 10-92806

[The 7th edition of International Patent Classification]

C09J 7/02

[FI]

C09J 7/02 Z

[Written amendment]

[Filing date]December 6 (2004.12.6), Heisei 16

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0006

[Method of Amendment]Change

[The contents of amendment]

[0006]

By rear-face polish and dicing of the aforementioned wafer, the removability pressure sensitive adhesive sheet which contains a radiation-initiated-polymerization nature compound in an adhesive layer is suitably used from the former. In this removability pressure sensitive adhesive sheet, since the compound (radiation-initiated-polymerization nature compound) which polymerizes by irradiating with radiation, such as ultraviolet rays, is contained in the adhesive layer, before radiation irradiation, it has strong adhesive power, but if it irradiates with radiation, said compound will polymerize, a binder will construct a bridge and adhesive power will decline. Therefore, peeling operation can be made easy, after using strong adhesive power, irradiating with radiation and weakening adhesive power, before exfoliating when a wafer is temporarily fixed to a pressure sensitive adhesive sheet.

However, in such a removability pressure sensitive adhesive sheet, if the spray for preventing static electricity is blended in the adhesive layer, Since the crosslinking density of the binder increased by radiation irradiation, insulation became high, the effect of spray-for-preventing-static-electricity combination was spoiled, and there was a fault that the antistatic effect after radiation irradiation fell remarkably. Therefore, also in the removability pressure sensitive adhesive sheet, improvement from a viewpoint of the prevention from electrification was desired.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269436

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 7/02

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-92806

(22) 出願日 平成10年(1998)3月20日

(71) 出願人 000102980

リンテック株式会社

東京都板橋区本町23番23号

(72) 発明者 小池 洋

埼玉県浦和市太田窪2400-11

(72) 発明者 野口 勇人

埼玉県浦和市神明2-22-17

(72) 発明者 江部 和義

埼玉県南埼玉郡白岡町下野田1375-19

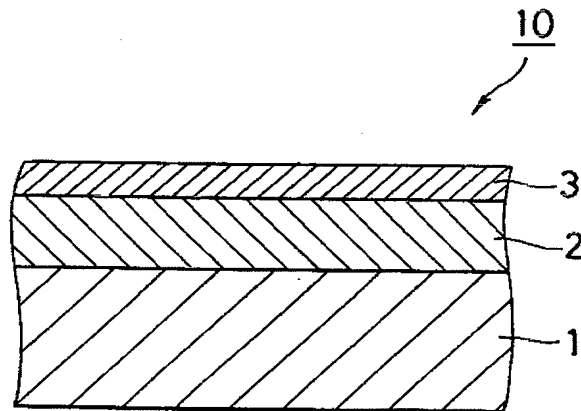
(74) 代理人 弁理士 森田 憲一

(54) 【発明の名称】 帯電防止性粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 粘着剤層の粘着性能を実質的に維持したまま、放射線照射後でも帯電防止効果を維持することができ、微粒子の付着や不純物イオンの溶出も起さない帯電防止性粘着シートを提供する。

【解決手段】 帯電防止性粘着シート10は、基材1と、その基材の一方の主面上に担持された粘着剤層2と、その粘着剤層上に担持され、前記粘着剤層の粘着剤の粘着性能を実質的に維持する層厚を有し、 π 電子共役系ポリマーからなる導電性層3を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 基材と、(2) その基材の一方の主面上に担持された粘着剤層と、(3) その粘着剤層上に担持され、前記粘着剤層の粘着剤の粘着性能を実質的に維持する層厚を有し、 π 電子共役系ポリマーからなる導電性層とを含むことを特徴とする、帯電防止性粘着シート。

【請求項2】 前記の導電性層の被着体に対するJIS Z 0237における粘着力が5 g/25 mm以上の値を示す、請求項1に記載の帯電防止性粘着シート。

【請求項3】 前記導電性層の層厚が1 μ m以下である、請求項1又は2に記載の帯電防止性粘着シート。

【請求項4】 前記粘着剤層が放射線硬化型粘着剤からなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の帯電防止性粘着シート。

【請求項5】 半導体製造工程用である、請求項1～4のいずれか一項に記載の帯電防止性粘着シート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止性粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器や電子機器部品を搬送したり保管する際には、それらの製品の表面に保護フィルムを貼着して、表面損傷や異物付着を防止することが広く行われている。それらの保護フィルムとしては、一般に、剥離可能な粘着シートが使用されている。しかしながら、前記の電子機器や電子機器部品の表面に粘着シートを貼着するために、粘着シートを供給ロールから供給する際に静電気が発生すると、その静電気それ自体によって電子機器や電子機器部品が損傷したり、製品と粘着シートとの間に異物が入り込みやすくなり、その異物によって電子機器や電子機器部品が損傷したりすることがある。また、粘着シートを製品表面から剥離する際にも静電気が発生すると、電子機器や電子機器部品を損傷することがある。従って、電子機器や電子機器部品の保護フィルムとして用いる粘着シートには、高い帯電防止性を付与することが望まれていた。

【0003】一方、半導体ウエハや半導体チップの製造工程、例えば、ウエハの裏面研磨(バックグラインディング)やダイシングでも、再剥離性の粘着シートが一般に使用されている。近年、半導体の回路は高密度化し、静電気の影響を受けやすくなっているため、再剥離性粘着シートには剥離時に静電気が発生しない、高い帯電防止性が望まれていた。すなわち、半導体ウエハは、シリコン基板やガリウム砒素基板などの表面上にエッチング法などにより回路パターンを形成することにより製造されるため、半導体ウエハの裏面には、エッチングの際に、酸化被膜が形成される。こうした酸化被膜を除去するため、あるいはウエハ厚を均一に薄くするために、ウ

エハ裏面の研磨(バックグラインディング)が行われる。この裏面研磨は、一般に、ウエハを粘着シートに貼着して一時的に固定してから行い、研磨処理の終了後にウエハを粘着シートから剥離する。この剥離操作の際に剥離帯電が起きると、ウエハ回路面に静電破壊が発生することがあるので、前記の粘着シートとしては、帯電防止性粘着シートを用いる必要がある。

【0004】また、前記の裏面研磨処理を行った後に、ウエハから個々のチップを切り出すダイシングにおいても帯電防止性粘着シートを用いる必要がある。すなわち、ダイシングでも、ウエハを粘着シート(ダイシングシート)に一時的に固定してから、ウエハのスクライブラインに沿ってウエハ(及びダイシングシートの一部)を切断してチップを切り出す。続いて、そのチップをダイシングシートからピックアップする際に剥離帯電が起きると、チップに静電破壊が発生することがあるので、前記のダイシングシートとしても、帯電防止性粘着シートを用いる必要がある。

【0005】前記の各種の目的に用いられる帯電防止性粘着シートとしては、従来から、基材の裏面側(粘着剤層とは反対側)に導電性ポリマー層を設けた粘着シート、基材と粘着剤層との間に導電性ポリマー層を設けた粘着シート、帯電防止剤を配合して帯電防止性を付与した基材を用いる粘着シート、あるいは帯電防止剤を配合して帯電防止性を付与した粘着剤層を用いる粘着シートなどが知られている。しかしながら、これら従来の帯電防止性粘着シートの内、導電性ポリマー層を設けた粘着シートや、導電性基材を有する粘着シートでは、導電性ポリマー層や導電性基材と電子機器表面やウエハとが直接に接触するわけではなく、粘着剤層と電子機器表面やウエハとが直接に接触するので、剥離帯電の抑制効果は、必ずしも満足することのできるものではなかった。また、帯電防止剤を配合した帯電防止性粘着剤層を有する粘着シートでは、帯電防止剤のブリードアウトや、帯電防止剤の作用により発生する微粒子(残留パーティクル)が剥離後の電子機器表面やウエハ表面上やチップ表面上に付着して残留したり、不純物イオンが溶出して電子機器やウエハあるいはチップを損傷するという欠点があった。

【0006】更に、従来から、前記のウエハの裏面研磨やダイシングでは、放射線重合性化合物を粘着剤層内に含有する再剥離性粘着シートが好適に使用されている。この再剥離性粘着シートでは、紫外線などの放射線を照射することにより重合する化合物(放射線重合性化合物)が粘着剤層内に含まれているので、放射線照射前では強い粘着力を有するが、放射線を照射すると前記化合物が重合して粘着剤が架橋し、粘着力が低下する。従って、ウエハを粘着シートに一時的に固定する際には強い粘着力を利用し、剥離する前に放射線を照射して粘着力を弱くしてから剥離操作を容易にすることができる。し

かしながら、このような再剥離性粘着シートにおいて、粘着剤層内に帯電防止剤が配合されていると、放射線照射によって粘着剤の架橋密度が増大するので絶縁性が高くなり、帯電防止剤配合の効果が損なわれて、放射線照射後の帯電防止効果が著しく低下するという欠点があった。従って、再剥離性粘着シートにおいても、帯電防止の観点からの改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、従来技術の前記欠点を解消することを目的に、粘着シートの帯電防止性について鋭意検討を重ねた結果、粘着剤層の表面に薄膜状の導電性層を設けると、粘着剤層の粘着性能を実質的に維持したまま、放射線照射後も帯電防止効果を維持することができ、しかも微粒子の付着や不純物イオンの溶出も起きないことを見出した。本発明は、こうした知見に基づくものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、

(1) 基材と、(2) その基材の一方の主面上に担持された粘着剤層と、(3) その粘着剤層上に担持され、前記粘着剤層の粘着剤の粘着性能を実質的に維持する層厚を有し、 π 電子共役系ポリマーからなる導電性層とを含むことを特徴とする、帯電防止性粘着シートに関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の粘着シートにおいては、基材として、従来の粘着シートに使用されている任意の絶縁性又は導電性のシート又はフィルムをそのまま用いることができる。従って、基材としては、例えば、プラスチック（合成、半合成、又は天然樹脂）、ゴム（天然ゴム又は合成ゴム）、紙、金属、又は繊維材料からなるシート、ホイル又はフィルムを用いることができる。プラスチックシート又はフィルムの例としては、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリブテン、エチレンコポリマー、例えば、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-（メタ）アクリル酸コポリマー及びエチレン-（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、軟質ポリ塩化ビニル、半硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、又はポリイミドの単層シート若しくはフィルム又はこれらの複層シート若しくはフィルムを挙げることができる。本発明の粘着シートを放射線硬化型の粘着シートとする場合には、基材が、放射線透過性であるのが好ましく、紫外線透過性であるのが特に好ましい。基材の厚さは、特に限定されず、粘着シートの用途に応じて適宜選択することができるが、一般的には $10\sim300\mu\text{m}$ である。例えば、本発明の粘着シートをダイシングシートとして用いる場合には、 $50\sim200\mu\text{m}$ が好ましく、ウエハの裏面研磨用シートとして用いる場合には、 $50\sim200\mu\text{m}$ が好ましい。また、例えば、電子機器輸送時の保護シートとして用いる場合には、 $10\sim300\mu\text{m}$ が好ま

しい。

【0010】本発明の粘着シートにおいては、粘着剤層を構成する粘着剤として、従来の粘着シートに使用されている任意の粘着剤、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、又はポリエーテル系粘着剤等をそのまま用いることができる。アクリル系粘着剤としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、又は酢酸ビニルからなるホモポリマー、それらのモノマー2種以上からなるコポリマー、それらのモノマー1種以上と他のモノマーとからなるコポリマー、あるいはそれらの混合物を挙げることができる。アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸グリシジル、又は（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどを挙げることができる。前記のアクリル系ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、一般的には約5万～200万程度である。

【0011】ゴム系粘着剤としては、例えば、天然ゴム系や合成ゴム系の粘着剤を用いることができる。シリコン系粘着剤としては、例えば、ポリジメチルシロキサン系、又はポリジフェニルシロキサン系の粘着剤を用いることができる。ポリエーテル系粘着剤としては、例えば、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル、又はビニルブチルエーテルのポリマー、又はコポリマーを用いることができる。

【0012】本発明の粘着シートにおいても、その用途に応じて、前記の粘着剤に公知の架橋剤を配合して、粘着剤の粘着力を適宜調整することができる。このような架橋剤としては、公知の架橋剤、例えば、多価イソシアネート化合物、多価エポキシ化合物、多価アジリジン化合物、又はキレート化合物などを挙げることができる。

【0013】また、本発明の粘着シートにおいても、その用途に応じて、前記の粘着剤をポリマー成分とし、これに従来公知の放射線重合性化合物を配合することによって、前記の粘着剤層を放射線硬化型粘着剤層とし、粘着シートを再剥離性粘着シートとすることができる。放射線重合性化合物としては、紫外線重合性化合物が好ましい。このような放射線重合性化合物としては、例えば、特開昭60-196956号公報及び特開昭60-223139号公報に記載されているように、放射線照射によって三次元網状化し得る放射線重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子量化合物やオリゴマーが広く用いられ、低分子量化合物としては、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,4-ブチレンジグリコールジアクリレー

ト、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、又はポリエチレングリコールジアクリレートを用いることができる。

【0014】オリゴマーの放射線重合性化合物としては、ウレタンアクリレート系オリゴマー、ポリエステルアクリレート系オリゴマー、ポリエーテルアクリレート系オリゴマー、エポキシアクリレート系オリゴマー等を用いることもでき、特に、ウレタンアクリレート系オリゴマーが好ましい。ウレタンアクリレート系オリゴマーは、ポリエステル型又はポリエーテル型などのポリオール化合物と、多価イソシアネート化合物（例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネートなど）とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、ヒドロキシル基を有するアクリレート又はメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、又はポリエチレングリコールメタクリレートなど）を反応させて得ることができる。

【0015】また、放射線硬化型粘着剤の他の例として、粘着性のポリマーの側鎖及び／又は主鎖に放射線重合性の官能基を有する化合物を用いることができる。このような粘着剤の具体例は、例えば、特開平5-32946号公報、又は特開平8-27239号公報等に記載されている。本発明の粘着シートにおいて、粘着剤層の厚さは特に限定されず、一般的には1~100 μ m、好ましくは5~50 μ mである。

【0016】本発明の粘着シートにおいては、前記の粘着剤層の表面に、その粘着剤層と接触させて導電性層を設ける。本発明の粘着シートにおいて用いる導電性層は、 π 電子共役系ポリマーからなる。 π 電子共役系ポリマーからなる導電性層それ自体は、従来の粘着シートにおいても用いられていたが、その π 電子共役系ポリマー層を粘着剤層の上に設けた粘着シートは、従来知られていなかった。本発明の粘着シートにおいて、導電性層を構成する π 電子共役系ポリマーは、共役二重結合を有するモノマーを公知の方法により重合させて形成することができる。 π 電子共役系ポリマー、すなわち、導電性ポリマーを形成することのできるモノマーとしては、例えば、ピロール、アニリン若しくはチオフェン、又はこれらの誘導体を挙げることができる。それらモノマーの具体例としては、例えば、アニリン、又はアニリン誘導体、例えば、*o*-クロルアニリン、*m*-クロルアニリン、*p*-クロルアニリン、*o*-メトキシアニリン、*m*-メトキシアニリン、*p*-メトキシアニリン、*o*-エトキシアニリン、*m*-エトキシアニリン、*p*-エトキシアニ

リン、*o*-メチルアニリン、*m*-メチルアニリン、又は*p*-メチルアニリン；チオフェン、又はチオフェン誘導体、例えば、3-メチルチオフェン、3-メトキシチオフェン、又はチオフェン-3-スルホン酸；あるいは、ピロール、又は置換ピロール、例えば、3, 5-置換ピロール（例えば、3, 5-ジメチルピロール）、3, 4-置換ピロール（例えば、4-メチルピロール-3-カルボン酸メチル）、N-置換ピロール（例えば、N-メチルピロール）、又は3-置換ピロール（例えば、3-メチルピロール、又は3-オクチルピロール）を挙げることができる。

【0017】好ましい導電性ポリマーは、ピロール、N-メチルピロール、アニリン、チオフェン、又はチオフェン-3-スルホン酸をモノマーとして重合して形成されるポリマー又はコポリマーであり、最も好ましい導電性ポリマーは、粘着剤との接着強度や導電性が高い点、あるいは加工性が優れている点などから、ピロールをモノマーとして重合して得られるホモポリマー、すなわち、ポリピロールである。前記の導電性ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、繰返し単位が20~200程度と推定される π 電子共役系ポリマーが好ましい。

【0018】本発明の粘着シートにおいて、前記の導電性層の層厚は、その下に設けられている前記粘着剤層の粘着剤の粘着性能を実質的に維持する層厚である。すなわち、その導電性層を介して粘着剤層と被貼着体とを粘着させた場合に、導電性層が粘着剤の粘着性能を実質的に抑制しない層厚である。ここで「粘着性能を実質的に維持する」とは、JIS Z 0237による粘着力測定試験を実施した場合に、粘着剤層上の導電性層が被着体に対して5g/25mm以上の粘着力を示すことをいう。すなわち、粘着剤層それ自体の粘着力とは無関係に、被着体と接触する導電性層の示す粘着力が5g/25mm以上であれば、粘着性能を実質的に維持しているとすることができる。本発明者が見出したところによれば、導電性層がポリピロール層であり、粘着剤がアクリル系粘着剤である場合に、粘着剤層の粘着剤の粘着性能を実質的に維持するためには、層厚は好ましくは1 μ m以下、より好ましくは0.5 μ m以下である。また、層厚の下限は特に限定されるものではないが、導電性層がポリピロール層であり、粘着剤がアクリル系粘着剤である場合には、層厚は好ましくは0.01 μ m以上である。膜厚が1 μ mを越えた場合は必要な粘着性能が得られなくなる場合があり、膜厚が0.01 μ m未満の場合は導電性層が不連続となりやすく、帯電防止性が得にくくなる。

【0019】本発明の粘着シートは、その粘着シートが貼着されるべき対象（例えば、半導体ウエハ）に対して、導電性層を介して粘着層と接触させる構造である限り、前記の基材、粘着剤層、及び導電性層に加えて、更に任意の層を含んでいることができる。例えば、導電性

層の上に、保護用の剥離シートを設けることができる。また、必要により、基材と粘着剤層との間に、それらの接着性を向上させるプライマー層を設けることもできる。更に、基材の裏面（粘着剤層及び導電性層を担持する面とは反対側の面）に、帯電防止層あるいは剥離層、被印刷印字層、防汚性層、ハードコート層を設けることもできる。

【0020】本発明による粘着シートの製造は、シート状基材の一方の主面上に、それ自体公知の方法によって粘着剤層を形成し、更に、その粘着剤層上に、それ自体公知の方法によって導電性層を所定の壁厚で形成することによって実施することができる。例えば、基材として耐熱性や耐溶剤性を有する材料（例えば、ポリエステル樹脂）を用いる場合には、シート状基材の一方の主面上に粘着剤溶液を塗布し、乾燥させて粘着剤層を形成することができる。基材として耐熱性や耐溶剤性の劣る材料（例えば、ポリオレフィン樹脂）を用いる場合には、ポリエステル樹脂などからなる剥離シート上に粘着剤溶液を塗布して粘着剤層を形成し、その粘着剤層をシート状基材の一方の主面上に圧着して転写することにより粘着剤層を形成することができる。こうして得られた粘着剤層担持シートに、必要により剥離シートをラミネートして、保存しておくこともできる。

【0021】次に、前記の粘着剤層上に導電性層をそれ自体公知の方法で形成する。例えば、導電性ポリマーの溶液を粘着剤層上に塗工する方法、あるいはモノマーを粘着剤層表面と接触させて酸化剤の存在下に重合させる方法などがある。例えば、前記のモノマーとドーパントと酸化剤とを加えた溶液中へ粘着剤層担持基材を浸漬し、粘着剤層表面でモノマーを重合させることにより（浸漬重合法）、粘着剤層表面に導電性ポリマーを直接析出させて導電性ポリマー層を形成する手段を用いることができる（特開昭62-275137号公報参照）。この方法によれば、モノマー濃度を任意に変えることができるので、導電性ポリマー層の層厚や導電性を容易に制御することができる。

【0022】前記のドーパントとしては、例えば、無機又は有機のプロトン酸（例えば、硫酸、酢酸又はスルホン酸）、過塩素酸一価金属塩（例えば、過塩素酸ナトリウム）；p-トルエンスルホン酸塩（例えば、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、又はp-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム）などを用いることができる。前記の酸化剤としては、ペルオクソ二硫酸塩（例えば、ペルオクソ二硫酸アンモニウム又はペルオクソ二硫酸カリウム）、第二鉄塩（例えば、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、又は硝酸第二鉄）、過マンガン酸塩（例えば、過マンガン酸カリウム又は過マンガン酸ナトリウム）、又は重クロム酸塩（例えば、重クロム酸ナトリウム又は重クロム酸カリウム）などを用いることができる。

【0023】本発明による粘着シートは、通常の粘着シートとして使用することができるが、優れた帯電防止性を利用することのできる用途に用いるのが好ましい。例えば、電子機器や電子機器部品の搬送や保管時に表面損傷を防止する目的でそれらの製品の表面に貼着する保護フィルムとして本発明による粘着シートを用いると、保護フィルムで製品表面を貼着する際に粘着シートを供給ロールから供給する際にも静電気が発生しないので、製品と粘着シートとの間に異物が入り込みにくくなる。また、粘着シートを製品表面から剥離する際にも静電気が発生しないので、製品を損傷することもない。また、本発明の粘着シートは、半導体製造工程用、特にウエハ貼着加工用の粘着シート、例えば、裏面研磨用粘着シートやダイシング用粘着シートとして用いることができ、剥離操作の際の剥離帯電がなく、回路等の静電破壊が起こらない。また、放射線照射によって粘着力を低下させることのできる放射線硬化型粘着剤層を含む本発明の再剥離性粘着シートは、粘着剤層が硬化した後も帯電防止効果が維持され、研磨用粘着シートやダイシング用粘着シートとして用いるのが好ましい。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例1】図1に示す構造を有する本発明による粘着シート10を製造した（なお、図1は積層構造を模式的に示すものであり、層厚の相対比を正確に示すものではない）。すなわち、剥離シート（図示せず）上に担持された粘着剤層を、ポリエチレン（PE）基材フィルム1（厚さ＝80 μ m）上に転写し、続いて、転写された粘着剤層2（厚さ＝10 μ m）の表面上に、ポリピロール導電性層3（厚さ＝0.2 μ m）を形成して、表面にポリピロール導電性層3を有する帯電防止性粘着シート10を得た。前記の粘着剤層は、アクリル酸ブチルコポリマー（ポリマー成分）100重量部とウレタンアクリレート系オリゴマー（UV樹脂）70重量部と架橋剤（トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応生成物）10重量部とを含む粘着剤溶液を剥離シート上に仮塗工し、乾燥させて形成した。

【0025】

【実施例2】ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ＝50 μ m）を基材フィルムとして用いること、及び粘着剤層（厚さ＝10 μ m）を直接にPET基材フィルムに塗工し、乾燥させて形成させること以外は、実施例1と同じ材料及び同じ方法で、表面にポリピロール導電性層（厚さ＝0.2 μ m）を有する帯電防止性粘着シートを得た。

【0026】

【比較例1】図2に示す構造を有する比較用粘着シート10を製造した（なお、図2も、図1と同様に、積層構

造を模式的に示すものであり、層厚の相対比を正確に示すものではない)。すなわち、基材フィルムポリエチレン(PE)基材フィルム1(厚さ=80 μ m)上にポリピロール導電性層3(厚さ=0.2 μ m)を形成し、続いて、そのポリピロール導電性層3の上に、粘着剤層2(厚さ=10 μ m)を剥離シート(図示せず)から転写し、ポリピロール導電性層3の上に粘着剤層2を有する帯電防止性粘着シート10を得た。前記の粘着剤層は、実施例1で使用した粘着剤溶液と同じ組成の粘着剤溶液を用いた。

【0027】

【比較例2】粘着剤層として下記の粘着剤層を用いること以外は前記比較例1と同様の操作を繰り返し、図2に示す構造を有する比較用粘着シートを製造した。この比較例2で使用した前記の粘着剤層は、実施例1で使用したアクリレートポリマー系粘着剤と同じ粘着剤100重量部と、実施例1で使用したウレタンアクリレート系オリゴマーと同じオリゴマー70重量部と、実施例1で使用した架橋剤と同じ架橋剤10重量部と、更に有機4級アンモニウム系帯電防止剤10重量部を含む粘着剤溶液を剥離シート上に仮塗工し、乾燥させた後、転写して形成した。

【0028】

【物性評価】前記の実施例1及び2、並びに比較例1及び2で製造した帯電防止性粘着シートに関し、粘着力、帯電性、表面抵抗率、残留パーティクル数、及び塩素イオン溶出量を評価した。それらの評価は以下の試験方法によって行った。

【0029】

【粘着力試験】粘着力(180°剥離)は、JIS Z 0237に準じて測定した。すなわち、帯電防止性粘着シートをステンレススチール(SUS)板に貼付け、300mm/minで180°剥離し、紫外線照射前の粘着力を測定した。また、ステンレススチール(SUS)板に貼付した後、紫外線を照射して、紫外線照射後の粘着力を測定した。

【0030】

	粘着力(g/25mm)		帯電電(V)		表面抵抗率(Ω/\square)		パーティクル (個/41mm ²)	塩素イオン (ppm)	判定
	UV照射前	UV照射後	UV照射前	UV照射後	UV照射前	UV照射後			
実施例1	2100	20	0	0	5×10^5	6×10^5	0	0.01以下	○
実施例2	1900	20	0	0	2×10^6	4×10^6	5	0.01以下	(○)
比較例1	2100	25	50	2500	3×10^5	5×10^{14}	10	0.01以下	×
比較例2	2020	15	0	2500	1×10^8	4×10^{13}	3550	1.2	×

【0035】

【発明の効果】本発明による帯電防止性粘着シートは、粘着剤層の上に薄膜状の導電性層を有しているため、帯電防止剤を粘着剤層内に含有させる必要がなく、従って、放射線照射後でも粘着剤層の粘着性能を実質的に維持したまま、帯電防止効果を維持することができ、微粒

【帯電圧試験】帯電防止性粘着シートから測定用サンプル(5cm×5cm)を切り出し、帯電圧測定器(スタティックオネストメータ)内に装着し、コロナ放電(電圧=10kV)により表面(実施例1及び2の粘着シートの導電性ポリマー表面;比較例1及び2の粘着シートの粘着剤層表面)を帯電させ、電圧印加を停止してから1分間経過後の表面電圧(単位=V)を測定した。この表面電圧も、紫外線照射前と紫外線照射後とにそれぞれ測定した。

【0031】

【表面抵抗率測定試験】表面抵抗率は、表面抵抗率測定器R1270(アドバンテスト社製)によって測定した。この表面抵抗率も、紫外線照射前と紫外線照射後とにそれぞれ測定した。なお、帯電防止効果が有るとされる表面抵抗率は $10^{11}\Omega/\square$ 以下である。

【0032】

【残留パーティクル試験】実施例あるいは比較例において得られた粘着シートをクリーンルーム内にて、室温下で、4インチシリコンウエハ鏡面に5kgゴムローラーを1往復させることにより貼り付け、60分間放置した後、粘着力(180°剥離)測定と同様の条件で紫外線照射し、剥離を行った。このときウエハ上の粒径0.27 μ m以上の残留異物の数をレーザー表面検査装置(日立電子エンジニアリング製)により測定した。

【0033】

【塩素イオン検出試験】帯電防止性粘着シートから測定用サンプル(10cm×10cm)を切り出し、容器中の脱イオン水に浸漬し、容器を密封して加圧下で121℃にて24時間煮沸した。得られた抽出水に含まれる塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー〔高性能イオンクロマトアナライザーIC500P:横河電気(株)〕によって測定した。使用した装置の検出限界は0.01ppmであった。

【0034】これらの物性評価試験により得られた結果を表1に示す。

【表1】

子の付着や不純物イオンの溶出も起きない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び2で製造した本発明による帯電防止性粘着シートの構造を模式的に示す断面図である。

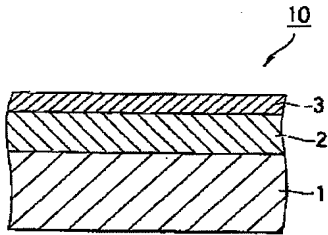
【図2】比較例1及び2で製造した従来の帯電防止性粘着シートの構造を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

1・・・基材；2・・・粘着剤層；3・・・導電性層；

10・・・帯電防止性粘着シート。

【図1】



【図2】

